

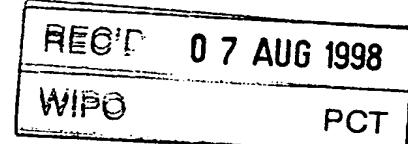
09/242525
17.06.98日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年 6月17日

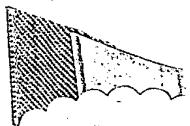


出願番号
Application Number:

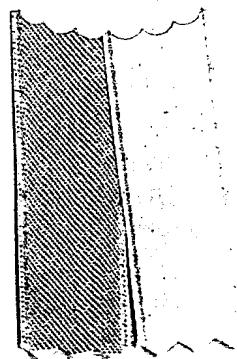
平成 9年特許願第160079号

出願人
Applicant(s):

コニシ株式会社



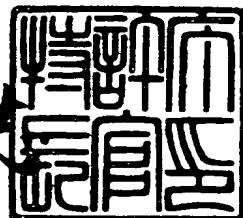
PRIORITY DOCUMENT



1998年 7月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建太



出証番号 出証特平10-3060123

【書類名】 特許願
【整理番号】 KNS-19
【提出日】 平成 9年 6月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 18/10
【発明の名称】 ウレタン系樹脂組成物
【請求項の数】 6
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県浦和市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内
【氏名】 佐藤 慎一
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県浦和市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内
【氏名】 佐藤 明寛
【特許出願人】
【識別番号】 000105648
【氏名又は名称】 コニシ株式会社
【代表者】 森本 昌三
【代理人】
【識別番号】 100083806
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 秀和
【電話番号】 03-3504-3075
【選任した代理人】
【識別番号】 100068342
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100079946

【弁理士】

【氏名又は名称】 横屋 超夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

特平 9-160079

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9308034

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ウレタン系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) その基中に 1 個の一級アミノ基、アクリロキシ基、エポキシ基又はメルカプト基を有する 1 個の有機基 (I) を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基の 1 個以上が直接珪素原子に結合した珪素化合物 (a) と、有機基 (I) と反応し得る有機基 (II) を含有する有機化合物 (b) を反応させて、その 1 分子中に 1 個の二級アミノ基若しくはヒドロキシ基を有し、1 個以上の該加水分解性基が直接珪素原子に結合した珪素化合物 (合成物 A) を合成する工程、

(2) ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物 (c) とポリイソシアネート化合物 (d) を反応させて、その末端にイソシアネート基を 4 重量% 以下含有するウレタンプレポリマー (合成物 B) を合成する工程並びに

(3) 上記合成物 B のフリーのイソシアネート基に対して上記合成物 A が 1 ~ 5 当量の範囲となる割合で、上記合成物 A と上記合成物 B を反応させる工程により製造された反応生成物 (合成物 X) を含有してなるウレタン系樹脂組成物。

【請求項 2】 上記合成物 B のフリーのイソシアネート基に対して 0.3 ~ 1 当量未満の範囲の上記合成物 A、その基中に一級のみ又は一級及び二級のアミノ基を有する有機基を少なくとも 1 個有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基の 1 個以上が直接珪素原子に結合した珪素化合物 (e) 又はイソシアネート基と反応し得る有機基を有する化合物 (f) 並びに上記合成物 B を、上記合成物 A 及び珪素化合物 (e) 若しくは化合物 (f) の総量が上記合成物 B のフリーのイソシアネート基に対して 1 ~ 5 当量の範囲となる割合で用いて反応させることにより製造された反応生成物 (合成物 X) を含有してなるウレタン系樹脂組成物。

【請求項 3】 上記珪素化合物 (a) は上記有機基 (I) が一級アミノ基を有する化合物であり、上記化合物 (b) は α , β -不飽和カルボニル化合物又は α , β -不飽和ニトリル化合物である請求項 1 又は請求項 2 記載のウレタン系樹脂組成物。

【請求項4】 上記珪素化合物(a)は上記有機基(I)がアクリロキシ基を有する化合物であり、上記化合物(b)はモノ一级アミン化合物である請求項1又は請求項2記載のウレタン系樹脂組成物。

【請求項5】 上記珪素化合物(a)は上記有機基(I)がエポキシ基を有する化合物であり、上記化合物(b)は活性水素を1個含有する化合物である請求項1又は請求項2記載のウレタン系樹脂組成物。

【請求項6】 上記珪素化合物(a)は上記有機基(I)がメルカプト基を有する化合物であり、上記化合物(b)はモノエポキシ化合物、ヒドロキシ基含有モノアクリレート、ヒドロキシ基含有モノマレイミド、1個のアリル基と1個のヒドロキシ基を含有する化合物である請求項1又は請求項2記載のウレタン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ウレタン系樹脂組成物に関し、より詳細には、イソシアネート系樹脂の末端を変性し速硬化性を付与した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

イソシアネート基末端湿気硬化型樹脂は、広範囲の被着材に対して接着性が良好であるが、イソシアネート基含有率が低い場合、良好な弾性体を形成するものの、硬化に長時間を有し、イソシアネート化合物の種類によっては貯蔵安定性が悪い等の欠点を有している。硬化時間を短縮するためにアミンポリオールを一部用いてプレポリマーを作製する、各種触媒を用いる等の試みがなされているが、その効果は充分ではない。特許第2594024号公報にはウレタンプレポリマーをアリールアミノシランで末端キャップしたウレタン樹脂の製造方法が示されているが、アリールアミノシランの反応が複雑であり特殊な反応設備が必要となる。

【0003】

又、特開平8-283367号公報にはアルコキシリル基及び遊離イソシア

ネート基を含有してなるウレタンプレポリマーの系に遊離イソシアネート基の重合阻害剤を配合してなる湿分硬化性樹脂組成物が記載されている。これはウレタンプレポリマーとメルカプトシランの反応物による硬化阻害を改善することをねらいとしたものであるが、硬化速度が充分とは言い難い。

【0004】

近年膨張係数の異なる異種材料の接着においては、弹性系の樹脂が種々の優れた特長を有することが見いだされたため、着目され使用範囲が拡大している。また弹性系の樹脂は当然シーリング材のベースとしての価値もある。さらに環境問題、作業性等から1液無溶剤型の接着剤が今後益々求められるのは間違いないという背景がある。比較的安価なウレタン系弹性接着剤を製造するためにはイソシアネート基含有量を多くても5重量%以下にしなければならず、特に充分な伸びを期待するためには4.0重量%以下にする必要があるが、この場合以下のような問題を生じる。①イソシアネート化合物の種類、特に芳香族系化合物の場合は、貯蔵安定性が悪くなる。②イソシアネート化合物の種類に係わらず硬化が非常に遅くなり、特に脂肪族系化合物の場合顕著である。③発泡、低イソシアネート基含有量による物性・接着性の低下を生じる場合がある。これらの問題点を解決するために上記従来技術のような手法が種々試みられているが完全ではない。

【0005】

分子末端を加水分解性基含有シリル基にすることにより反応性は解決できると考えられるが問題はその手段である。第一級アミノ基含有アルコキシシラン単独で変性しようとすると安定性の確保が非常に難しい。また上記従来技術のようなアリール変性や変性方法が容易に考えられるイソシアネートシラン化合物は高価である等の問題点も包含している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の問題を解決するためになされたものであり、硬化速度が速く、また硬化物物性の自由度が非常に大きいという特長を有するウレタン系樹脂を成分とする組成物を容易に提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らは銳意研究を重ねた結果、イソシアネート基含有率の低いウレタンプレポリマーにおいても良好な硬化性及び貯蔵安定性を有する変性方法を見いだすと共に、ウレタンプレポリマー中の末端イソシアネート基若しくはイソシアネートモノマーをこれらの変性物で変性する際に量や変性方法を調整することで、硬化物物性・硬化時間を自由に変性できる系が存在することを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、(1) その基中に1個の一級アミノ基、アクリロキシ基、エポキシ基又はメルカプト基を有する1個の有機基(I)を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基の1個以上が直接珪素原子に結合した珪素化合物(a)と、有機基(I)と反応し得る有機基(II)を含有する有機化合物(b)を反応させて、その1分子中に1個の二級アミノ基若しくはヒドロキシ基を有し、1個以上の該加水分解性基が直接珪素原子に結合した珪素化合物(合成物A)を合成する工程、

(2) ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物(c)とポリイソシアネート化合物(d)を反応させて、その末端にイソシアネート基を4重量%以下含有するウレタンプレポリマー(合成物B)を合成する工程並びに

(3) 上記合成物Bのフリーのイソシアネート基に対して上記合成物Aが1～5当量の範囲となる割合で、上記合成物Aと上記合成物Bを反応させる工程により製造された反応生成物(合成物X)を含有してなるウレタン系樹脂組成物を要旨とする。

【0009】

更に本発明は、上記合成物Bのフリーのイソシアネート基に対して0.3～1当量未満の範囲の上記合成物A、その基中に一級のみ又は一級及び二級のアミノ基を有する有機基を少なくとも1個有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基の1個以上が直接珪素原子に結合した珪素化合物(e)又はイソシアネート基と反応し得る有機基を有する化合物(f)並びに

上記合成物Bを、上記合成物A及び珪素化合物（e）若しくは化合物（f）の総量が上記合成物Bのフリーのイソシアネート基に対して1～5当量の範囲となる割合で用いて反応させることにより製造された反応生成物（合成物X）を含有してなるウレタン系樹脂組成物を要旨とする。

【0010】

また、本発明のウレタン系樹脂組成物は、上記珪素化合物（a）は上記有機基（I）が一級アミノ基を有する化合物であり、上記化合物（b）は α ， β -不飽和カルボニル化合物又は α ， β -不飽和ニトリル化合物であることを特徴とする。

また、本発明のウレタン系樹脂組成物は、上記珪素化合物（a）は上記有機基（I）がアクリロキシ基を有する化合物であり、上記化合物（b）はモノ一級アミン化合物であることを特徴とする。

また、本発明のウレタン系樹脂組成物は、上記珪素化合物（a）は上記有機基（I）がエポキシ基を有する化合物であり、上記化合物（b）は活性水素を1個含有する化合物であることを特徴とする。

また、本発明のウレタン系樹脂組成物は、上記珪素化合物（a）は上記有機基（I）がメルカプト基を有する化合物であり、上記化合物（b）はモノエポキシ化合物、ヒドロキシ基含有モノアクリレート、ヒドロキシ基含有モノマレイミド、1個のアリル基と1個のヒドロキシ基を含有する化合物であることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のウレタン系樹脂組成物は、次の3工程を経て製造される。

まず第1工程では、その基中に1個の一級アミノ基、アクリロキシ基、エポキシ基又はメルカプト基を有する1個の有機基（I）を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基の1個以上が直接珪素原子に結合した珪素化合物（a）と、有機基（I）と反応し得る有機基（II）を含有する有機化合物（b）を、0℃～150℃程度の温度で1～200時間反応させて、その1分子中に1個の二級アミノ基（-NH-）若しくはヒドロキシ基（-O

H) を有し、1個以上の該加水分解性基が直接珪素原子に結合した珪素化合物（合成物A）を合成する。反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、20時間を超えて行っても何ら問題はない。有機化合物（b）は、1種に限らず2種以上使用しても良い。珪素化合物（a）と有機化合物（b）の使用割合は、珪素化合物（a）1モルに対して、通常有機化合物（b）0.7～3モル程度であるが、後記第3工程での合成物Aと合成物Bの反応条件、発生する臭気等に応じて適宜調製される。また有機化合物（b）は過剰に使用して未反応物を最終硬化物を形成した際、可塑剤として作用させても良いが、ブリードするほど多く用いることは好ましくない。しかし、有機化合物（b）を過剰に使用しても、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物等の光硬化開始剤によって重合する化合物の場合、光硬化開始剤と併用して光硬化させる場合は問題はない。

【0012】

次に第2工程では、ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物（c）とポリイソシアネート化合物（d）を反応させて、イソシアネート基を4重量%以下含有するウレタンプレポリマー（合成物B）を合成する。この際、合成物Bのイソシアネート基含有量を4重量%以下とすることが肝要であり、4重量%を超えると本発明の目的は達成し得ない。ポリオール化合物若しくはポリチオール化合物（c）とポリイソシアネート化合物（d）との反応は、ウレタンプレポリマーを合成する際に通常行われている方法に従えば良い。

【0013】

更に第3工程では、上記合成物Bのフリーのイソシアネート基に対して上記合成物Aが1～5当量の範囲となる割合で、上記合成物Aと上記合成物Bを反応させて反応生成物（合成物X）を製造する。合成物Aと合成物Bとの反応は、触媒作用を有する有機金属化合物の存在下若しくは非存在下、好ましくは窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気中、室温～110℃の温度で、1～48時間行うのが望ましい。またこの反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行うことも可能である。上記有機金属化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイド、オクチル酸錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、

オクチル酸コバルト、有機アルミニウム化合物、有機チタネート化合物等を用いることができる。この反応で合成物Bのフリーのイソシアネート基は総て合成物Aと反応して、該イソシアネート基は完全に消失する。化合物Aの使用量は、实用上該イソシアネート基に対して2当量程度で充分であるが、5当量程度加えても、若干硬化が遅くなる程度で性能上はほとんど問題はないものの高価になるので、5当量を超えての使用は好ましくない。

【0014】

また合成物Xは、上記第3工程に替えて、次の方法で製造することができる。上記合成物Bのフリーのイソシアネート基に対して0.3～1当量未満の範囲の上記合成物A、その基中に一級のみ又は一級及び二級のアミノ基を有する有機基を少なくとも1個有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基の1個以上が直接珪素原子に結合した珪素化合物(e)又はイソシアネート基と反応し得る有機基を有する化合物(f)(これらを化合物Yという。)並びに上記合成物Bを、上記合成物A及び化合物Yの総量が上記合成物Bのフリーのイソシアネート基に対して1～5当量の範囲となる割合で用いて反応させる。

【0015】

合成物Aと化合物Yと合成物Bの反応条件は、上記第3工程における合成物Aと合成物Bの反応の場合に順ずればよいが、それらの反応順序は重要である。すなわち、合成物Aと化合物Bを予め反応させた後、化合物Yを合成物Bと反応させるか、合成物Aと化合物Yを同時に用いて合成物Bと反応させるかのどちらかである。

【0016】

上記合成物Aは、上記の通り上記珪素化合物(a)と有機化合物(b)を反応することにより合成することができるが、より好ましい態様を下記[1]～[5]で詳細に説明する。下記のような態様を探ることによって、合成物Bの骨格だけでなく、その物性を自由に調整することが可能となる。

【0017】

[1] 上記珪素化合物(a)として上記有機基(I)が一級アミノ基を有する

珪素化合物 (g) を、上記化合物 (b) として α , β - 不飽和カルボニル化合物又は α , β - 不飽和ニトリル化合物（これらを α , β - 不飽和化合物 (h) という。）をそれぞれ用い、珪素化合物 (g) 1 モルに対して α , β - 不飽和化合物 (h) が 0. 9 ~ 2. 0 モルの範囲となるようにして、両者を 0°C ~ 80°C で 1 時間 ~ 200 時間程度求核付加反応を行う。両者の求核付加反応は、室温 ~ 80°C でよいが場合によっては冷却が必要である。 α , β - 不飽和化合物 (h) がモノマレイミドの場合、強靭性が向上する。

【0018】

[2] 上記珪素化合物 (a) として上記有機基 (I) がアクリロキシ基を有する珪素化合物 (i) を、上記化合物 (b) としてモノ一级アミン化合物 (j) をそれぞれ用い、珪素化合物 (i) 1 モルに対してモノ一级アミン化合物 (j) が 0. 8 ~ 1. 2 モルの範囲となるようにして、両者を室温以下の温度で 1 時間 ~ 200 時間程度求核付加反応を行う。

【0019】

[3] 上記珪素化合物 (a) として上記有機基 (I) がエポキシ基を有する珪素化合物 (k) を、上記化合物 (b) として活性水素を 1 個含有する化合物 (l) をそれぞれ用い、珪素化合物 (k) 1 モルに対して化合物 (l) が 0. 8 ~ 1. 2 モルの範囲となるようにして、両者を室温から 130°C の範囲で 1 時間 ~ 200 時間程度混合反応させる。

【0020】

[4] 上記珪素化合物 (a) として上記有機基 (I) がメルカプト基を有する珪素化合物 (m) を、上記化合物 (b) はモノエポキシ化合物、ヒドロキシ基含有モノアクリレート、ヒドロキシ基含有モノマレイミド又は 1 個のアリル基と 1 個のヒドロキシ基を含有する化合物（これらを化合物 (n) という。）をそれぞれ用い、珪素化合物 (m) 1 モルに対して化合物 (n) が 0. 8 ~ 1. 2 モルの範囲となるようにして、両者を室温から 130°C の範囲で 1 時間 ~ 200 時間程度混合される。化合物 (n) として 1 個のアリル基と 1 個のヒドロキシ基を含有する化合物を用いる場合の反応は、紫外線照射（1 分から 5 時間程度）によっても良い。

【0021】

[5] 硬化速度の速い樹脂を調整する場合、上記[1]又は[2]による方法が、反応の容易さ等から特に好ましい。また硬化速度の遅い樹脂が求められる場合、上記[3]又は[4]による方法、または[3]又は[4]と[1]又は[2]の併用による方法が好ましい。

【0022】

[6] 更に合成物Xの硬化速度の制御及び接着力を向上する目的で、その基中に1個以上の一級のみ又は一級及び二級のアミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はアクリロキシ基を有し、2個以上のアルコキシ基を有する珪素化合物或いはメチルシリケート、エチルシリケート及びそのオリゴマー（以下、これらを珪素化合物（o）という。）を合成物X 100重量部に対し0.1～10.0重量部の範囲で加えても良い。珪素化合物（o）の使用方法としては、合成物Aと珪素化合物（o）を混合させた後、合成物Bを反応させる方法、合成物Aと合成物Bと珪素化合物（o）を同時に反応させる方法が挙げられる。

【0023】

上記合成物Xを調製する際に用いられる各化合物について、以下詳細に説明する。

珪素化合物（a）としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の上記有機基（I）が一級アミノ基を有する化合物（g）、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン等の上記有機基（I）がアクリロキシ基を有する化合物（i）、 β -（3,4-ジエポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等の上記有機基（I）がエポキシ基を有する化合物（k）、 γ -トリメトキシシリルプロピルメルカプタン、 γ -メチルジメトキシシリルプロピルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等の上記有機基（I）がメルカプト基を有する化合物（m）が挙げられる。

【0024】

上記化合物 (b) としては、 α ， β -不飽和カルボキシル化合物、 α ， β -不飽和ケトン化合物、 α ， β -不飽和アルデヒド化合物等の α ， β -不飽和カルボニル化合物、 α ， β -不飽和ニトリル（但し、これらはヒドロキシ基不含）（ α ， β -不飽和化合物 (h)）、モノ一級アミン化合物 (j)、活性水素を1個含有する化合物 (l)、モノエポキシ化合物、ヒドロキシ基含有モノアクリレート、ヒドロキシ基含有モノマレイミド、1個のアリル基と1個のヒドロキシ基を含有する化合物 (n) が挙げられる。

【0025】

具体的には、 α ， β -不飽和化合物 (h) として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ステアリルアクリレート、ドデシルアクリレート等のアクリル酸エステル、東亞合成社製アロニックスの単官能特殊アクリレート（商品名：M-101, M-102, M-110, M-111, M-113, M-117, M-120, M-156, M-5300, M-5400, M-5600, M-5700）、ダイセル化学工業社製の商品名：Placel FA-1等、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン等のアクリロキシシラン化合物、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、ジエチルフェニルマレイミド等のモノマレイミド、アクリロニトリル等が、モノ一級アミン化合物 (j) として、エチルアミン、アリルアミン、イソプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、2-エチルヘキシルオキシルプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、ステアリルアミン、2-フェニルエチルアミン等が、活性水素を1個含有する化合物 (l) として、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、2-ピロリドン、ピロリジン、ピペ

リジン、1-ベンジルピペラジン等の二級アミン1個を有する化合物、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン等のモノメルカプタン化合物が、化合物(n)として、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、三級脂肪酸モノグリシジルエーテル、その他各種アルキルグリシジルエーテル、アルキルフェノールグリシジルエーテル、モノエポキシシラン化合物、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド等のモノエポキシ化合物、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシ基含有モノアクリレート化合物、p-ヒドロキシルフェニルモノマレイミド等の1個以上のヒドロキシル基含有モノマレイミド化合物、アリルアルコール、アリルフェノール等の1個のアリル基及び1個のヒドロキシル基を含有する化合物等が挙げられる。

【0026】

ポリオール化合物(c)としては、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール類、ソルビトール等、更にアンモニア、エチレンジアミン、尿素、モノメチルジエタノールアミン、モノエチルジエタノールアミン等のアミン類の1種又は2種以上の存在下、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を開環重合して得られるランダム又はブロック共重合体等、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0027】

ポリエステルポリオールとしては、例えばマレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸単独若しくは混合物と上記ジオール類

単独若しくは混合物を重縮合して得られる重合体、 ϵ -カプロラクトン、バレオラクトン等の開環重合物等、ヒマシ油等の活性水素を2個以上有する活性水素化合物等が挙げられ、通常分子量が100~20,000のものが使用され、それらは使用目的や性能によって使い分ければよい。

【0028】

ポリチオール化合物(c)としては、一般式HS- $(R-SS)_n-R-SH$ (但し、式中Rは、 $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, $-C_2H_4-O-C_2H_4-$, $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$, $-C_3H_6-O-C_3H_6-O-C_3H_6$ -又は $-C_2H_4-O-(C_2H_4-O)_m-C_2H_4-$ であり、n及びmは、2~50の整数である。)で示される液状ポリサルファイドが挙げられる。

【0029】

ポリイソシアネート化合物(d)としては、ジイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

【0030】

脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。

【0031】

脂環式ジイソシアネート化合物：1,3-シクロペンテンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキ

サンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。

【0032】

芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1, 3-若しくは1, 4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-若しくは1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。

【0033】

芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

【0034】

ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ポリイソシアネート化合物：リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11-トリイソシアネートウンデカン、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン等。

【0035】

脂環式ポリイソシアネート化合物：1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネートメチル-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリイソシアネート、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 6-

ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、3-(3-イソシアネートプロピル)-2,5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン等。

【0036】

芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物：1,3,5-トリイソシアネートメチルベンゼン等。

芳香族ポリイソシアネート化合物：トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、4,4'-ジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等。

これらポリイソシアネート化合物の使用に際し、シーリング材・接着剤のベースとしての樹脂の使用で黄変性が問題になる場合には、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族のポリイソシアネートを使用するのが好ましい。

【0037】

上記合成物Aと混合させる珪素化合物(e)及び化合物(f)について、化合物(f)はイソシアネート基と反応することが可能な有機基を有する有機化合物であれば、いかなる化合物を用いることができるが、珪素化合物(e)はシラザン等の二級アミノ基が直接珪素原子に結合した珪素化合物は除かれる。珪素化合物(e)としては、前記化合物(i)の一級アミノ基を1個有する化合物の他、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等の一級、二級アミノ基を有する化合物等が挙げられる。化合物(f)としては、活性水素を有する化合物で

あればいずれでも良く、例えば各種、アルコール化合物、多価アルコール化合物、チオール化合物、多価チオール化合物、アミン化合物、多価アミン化合物等が挙げられる。但し、合成物Xを調製する際、合成物Aを0.5当量以下用いる場合は、イソシアネート基と反応することが可能な有機基がただ一つの化合物、例えばモノアルコール、モノ二級アミン化合物、モノチオール化合物を用いることが望ましい。

【0038】

上記【6】で使用されることがある珪素化合物（○）としては、上記例示した珪素化合物（a）、1分子中に1個以上の一級アミノ結合及び1個以上のアルコキシ基、アセトキシ基又はオキシム基を有するポリシロキサン化合物、メチルシリケート、エチルシリケート及びそのオリゴマー等が挙げられる。

【0039】

このようにして得られた合成物Xは、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ラウレート、オクチル酸錫等の有機錫化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタネート化合物等と、空気中若しくは被着材中の水分により硬化する。

【0040】

本発明に係わる樹脂組成物中には、この合成物Xの他に、充填材、可塑剤、各種添加剤、溶剤、脱水剤等を添加することができる。

上記充填材としては、フュームドシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク、各種バルーン等が挙げられる。

上記可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。

上記添加剤としては、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、各種タッキファイアーチタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。

上記溶剤としては、本樹脂組成物と相溶性がよく水分含有率が200ppm以下であればいずれを用いても良い。

上記脱水剤としては、生石灰、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼ

オライト、メチルシリケート、エチルシリケート、各種アルキルアルコキシラン、各種ビニルアルコキシラン等が挙げられる。

【0041】

【実施例】

以下、本発明を、実施例により具体的に説明する。なお、実施例及び比較例におけるパーセント(%)は重量基準である。

まず、下記に示す珪素化合物(a)及び化合物(b)を、下記に示す割合で用いて、以下に示す反応条件で(A)～(U)からなる合成物Aを調製した。

【0042】

(A)、(B)、(F)、(H)～(K)及び(R)～(U)は、室温で混合後、3日間室温にて放置した。(L)～(Q)は、60℃で5日間攪拌した。

【0043】

珪素化合物(a)

KBE903(γ-アミノプロピルトリエトキシラン) (信越化学工業社製)

KBM903(γ-アミノプロピルトリメトキシラン) (信越化学工業社製)

KBM5103(γ-アクリロキシプロピルトリメトキシラン) (信越化学工業社製)

KBM403(γ-グリシドキシプロピルトリメトキシラン) (信越化学工業社製)

KBM803(γ-トリメトキシシリルプロピルメルカプタン) (信越化学工業社製)

化合物(b)

2EHA(2-エチルヘキシルアクリレート) (東亞合成社製)

BA(n-ブチルアクリレート) (東亞合成社製)

LA(ラウリルアクリレート) (共栄社化学社製)

PMI(フェニルマレイミド) (日本触媒社製)

2HGE(2-エチルヘキシルグリシジルエーテル) (エイ・シー・アイ・ジャパン・リミッテッド社製)

PTBFGA(p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル) (エイ・シー・ア

イ・ジャパン・リミッテッド社製)

ポリオール(化合物(c))

プレミノール4010, 3010(平均分子量10000のポリエーテルポリオール)(旭硝子社製)

P-1000(平均分子量1000のポリエーテルポリオール)(旭電化工業社製)

ポリイソシアネート化合物(d)

スミジュール44S(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)(住友バイエルウレタン社製)

タケネート500(1,4-キシリレンジイソシアネート)(武田薬品工業社製)

タケネート600(1,3-ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン)(武田薬品工業社製)

デスマジュールI(3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシリイソシアネート)(住友バイエルウレタン社製)

その他

全て市販の試薬を用いた。

【0044】

合成物A

(A) 2EHA:KBE903=184:222(g:g, 以下同じ。)

(B) 2EHA:KBM903=184:188

(F) BA:KBM903=128:187

(H) LA:KBM903=240:185

(I) THFA:KBM903=156:186

(J) n-プロピルアミン:KBM5103=55:222

(K) PMI:BA:KBM903=17.3:51.3:95

(L) 2-ピロリドン:KBM403=85.1:260

(M) ピロリジン:KBM403=71:260

(N) 2HGE:KBM803=186:177

(O) PTBFGE:KBM803=206:177

(P) フェニルグリシジルエーテル: KBM803 = 150 : 177

(Q) 2EHA: KBM803 = 116 : 187

(R) メチルアクリレート: KBM903 = 86 : 269

(S) メチルアクリレート: KBM903 = 86 : 188

(T) メチルアクリレート: KBM903 = 86 : 206

(U) メチルアクリレート: KBM903 = 86 : 183

【0045】

(実施例1～17, 20, 21) (比較例6～8)

反応容器内に表1～表4及び表6に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物(d)であるスマジュール44Sを各表に示す割合(重量比。以下各表において同じ。)で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて、合成物Bを得る。実施例で得られた合成物Bのイソシアネート基(NCO)含有量はいずれも3%以下である。続いて合成物Bを50℃に冷却し、表1～表4及び表6に示す合成物Aを、各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、90℃に昇温し、1時間反応させて合成物を調製する。

得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度を測定し、それらの結果を各表に示した。

【0046】

(実施例18, 19) (比較例9, 10)

反応容器内に表3、表4及び表6に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物を各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で6時間反応させて、合成物Bを得る。実施例で得られた合成物Bのイソシアネート基(NCO)含有量はいずれも2%以下である。続いて合成物Bを50℃に冷却し、表3、表4及び表6に示す合成物Aを、各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、90℃に昇温し、1時間反応させて合成物を調製する。

得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度を測定し、それらの結果を各表に示した。

【0047】

(比較例1～3)

反応容器内に表5に示すポリオール及びポリイソシアネート化合物を表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて、合成物Bを得る。但し、比較例1はKBM903を投入後、直ちに反応を停止した。

得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。

【0048】

(比較例4, 5)

反応容器内に表5に示すポリオール及びイソシアネート化合物を表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で6時間反応させて、合成物Bを得る。

得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。

【0049】

(比較例11)

比較例2において、更にKBM803を10重量部用いる以外は、比較例2と同様にして合成物を得る。

各表に示す通り、実施例で得られる合成物Xはいずれも良好な貯蔵安定性を示し、且つ錫触媒(No.918；三共有機合成社製)の添加により硬化性の良好な樹脂組成物を、発泡せずに得ることが出来た。

比較例1に示すように、一級アミンを含む珪素化合物のみの添加では、良好な安定性を示す合成物は得ることは出来ない。また比較例2～5に示すように、合成物Aと反応させないと、良好な貯蔵安定性を示す合成物を得ることは出来ないか、貯蔵安定性が良好であったとしても、硬化に2日以上かかる。

また比較例6～10に示すように、プレポリマー中の残留イソシアネートを当量以上合成物Aで置き換えるないと、貯蔵安定性が良好な合成物が得られない。

【0050】

次に、実施例4, 5, 6, 13, 21若しくは比較例11で得られた合成物に、錫触媒(No.918；三共有機合成社製)、水分量を1000ppm以下に調整した炭酸カルシウム(商品名：NS2300, 日東粉化工業社製)及び一部アミノシラン(商品名：KBM603, 信越化学工業社製)を、表7に示す割合で配合して組成物を得た。

これらの組成物を真空下プラネタリーミキサーで充分混合した後、表面皮張りまでの時間、並びに該組成物から1.5mmのシートを作り、23℃、相対湿度50%で7日養生したものの20℃における貯蔵弾性係数及び損失弾性係数を測定し、表7に示した。

硬化物の動的粘弾性の測定は、レオメトリックファーライースト社製RDS-IIを用い、周波数は1Hz、測定温度範囲は、-100℃～100℃まで5℃/分の昇温速度で行った。実施例5及び実施例21で得られた合成物の硬化物の動的粘弾性のスペクトルを図1及び図2に示す。またtan δのピークトップをそれぞれtan δ₁ (低温側)、tan δ₂ (高温側)とし、その温度も合わせて表7に示した。

【0051】

それらの結果から、ハードモノマー、ソフトモノマーの使い分けで樹脂物性に影響が出ることが判る。そして合成物Aの変性方法の違いによっては硬化時間も大きく異なることが判った。特に、実施例4, 5, 6及び21で得られる合成物は、皮張り時間が10分以内であり、硬化速度の速い樹脂を提供できることが示された。また実施例13の変性方法で得られた合成物は、硬化時間を遅くすることも可能であることが示された。比較例11のメルカプトシランのみによる変性方法で得られる合成物では、1週間たっても硬化しない。また実施例5及び21で得られる合成物の20℃における貯蔵弾性係数は、1×10⁴と2×10³であり、大きく樹脂物性が異なることが示された。またtan δのピークをガラス転移温度とすると、主鎖が同一でも変性方法(合成物A)の違いでガラス転移温度も大

きく異なることが示された。従って、目的とする性能に合わせてウレタンプレポリマー（合成物B）と変性物（合成物A）の両面から処方を選択することが示された。

【0052】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
プレミノール4010	100	100	100	100	100	100
スミジューール44S	12.2	7.4	5.7	5.7	5.7	5.7
合成物A						
(A)	27.5	20.0	20.0	15.0	13.0	18.0
(B)						
(F)						
(H)						
合成物X						
粘度 (23°C, mPa·s)						
1週間後(40 °C)	27500	19600	8300	13500	14500	18000
2週間後(40 °C)	27000	19000	8050	13250	14500	19000
NCO含量(%)	0	0	0	0	0	0
直後	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	白色液体	無色透明液体
性状						

【表2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
プレミノール4010 スミジュール44S	100 4.1	100 5.7	100 5.7	100 5.7	100 5.7	100 5.7
合成物A (B) (I) (J) (K) (L) (M)	15.0	27.5	12.0	13.4	17.4	17.7
合成物X 粘度 (23°C, mPa・s)						
1週間後(40 °C) 2週間後(40 °C)	8500 9200	15000 14000	12450 12000	17400 17700	67000 67000	14500 14500
NCO含量 (%) 性 状	直後 0	0	0	0	0	0
	無色透明液体	無色透明液体	白色液体	黄色液体	無色透明液体	淡黄色液体

【表3】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
プレミノール4010	100	100	100	100	100	100
P-1000					20	
スミジュール44S	5.7	5.7	5.7	5.7	11.3	
タケネート500						5.0
合成物A						
(N)	18.0					
(O)		20.0				
(P)			16.0			
(Q)				16.0		
(B)					20.0	15.0
合成物X						
粘度 (23°C, mPa · s)						
1週間後(40 °C)	9200	9000	12000	16500	24000	9000
2週間後(40 °C)	9000	9000	12000	16500	24500	9500
NCO含量 (%)						
直後	0	0	0	0	0	0
性状	無色透明液体	無色透明液体	白色液体	黄色液体	無色透明液体	無色透明液体

【表4】

	実施例19	実施例20	実施例21
プレミノール4010	100	100	100
プレミノール3010		30	
タケネート600	4.4		
スミジュール44S		10.0	5.7
合成物A			
(B)	16.0		
(R)		13.4	
(U)			13.0
合成物X			
粘度 (23°C, mPa・S)			
1週間後(40 °C)	7500	80000	10000
2週間後(40 °C)	7800	85000	10000
NCO含量 (%)	0	0	0
直後	無色透明液体	乳白色液体	乳白色液体
性状			

【表5】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
プレミノール4010	100	100	100	100	100
スマッシュ44S	5.7	5.7	7.4	5.0	4.4
ディスマッシュル I					
タケネート 600					
KBM903	6.5				
最終合成功物					
粘度 (23°C, mPa・S)					
1週間後(40 °C)	反応直後に ゲル発生	14000 28000	17000 30000	5000 5500	6000 6500
2週間後(40 °C)					
NCO含量 (%)					
直後	-	1.6	1.9	1.7	1.8
1週間後(40 °C)	-	1.3	1.7	1.6	1.7
2週間後(40 °C)	-	1.1	1.2	1.5	1.7
性状	-	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体

【表6】

	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
プレミノール4010	100	100	100	100	100
プレミノール3010	30	30			
スミジュール44S	10	10	7.4	5.0	4.4
ディスモジュール I					
タケネート 600					
合成物A					
(S)	13.4				
(T)		13.4			
(B)			10.0	9.0	9.0
最終合成物					
粘度 (23°C, MPa・S)					
1週間後(40 °C)	166000	120000	8000	9200	70000
2週間後(40 °C)	240000	178000	16000	13500	120000
NCO含量 (%)					
直後	0.17	0.22	0.62	0.84	0.18
1週間後(40 °C)	0.03	0.02	0.44	0.53	0.10
2週間後(40 °C)	0.01	0.01	0.33	0.35	0.09
性状	乳白色液体	乳白色液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体

【表7】

合成物X名	実施例4	実施例5	実施例6	実施例13	実施例21	比較例11
同上使用量(g)	100	100	100	100	100	100
N S 2 3 0 0 使用量(g)	100	100	100	100	100	100
No. 9 1 8 使用量(g)	4	4	4	4	4	4
K B M 6 0 3 使用量(g)			1			
表面皮張り時間	10分以内	10分以内	10分以内	1時間以内	10分以内	硬化せず
貯蔵弾性係数(G') (Pa)	9x10 ³	1x10 ⁴	1x10 ⁴	1x10 ⁴	2x10 ³	-
損失弾性係数(G'') (Pa)	9x10 ²	1x10 ³	2x10 ³	2x10 ³	6x10 ²	-
$\tan \delta_1$ (°C)	-65.9	-62.7	-70.1	-63.8	-65.9	-
$\tan \delta_2$ (°C)	-32.5	-31.1	-38.8	-37.0	-32.5	-

【0053】

【発明の効果】

本発明は、ウレタンプレポリマー（合成物B）だけでなく合成物Aによっても、目的性能に応じて硬化速度を自由に調整することができると共に、物性を変化させることが可能であり、発泡がなく、貯蔵安定性が良好で、製造が容易な新規樹脂を提供することができ、該新規樹脂は接着剤、シーリング剤等のベースとして特に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 5 で得られた合成物の硬化物の動的粘弾性のスペクトルである。

【図 2】

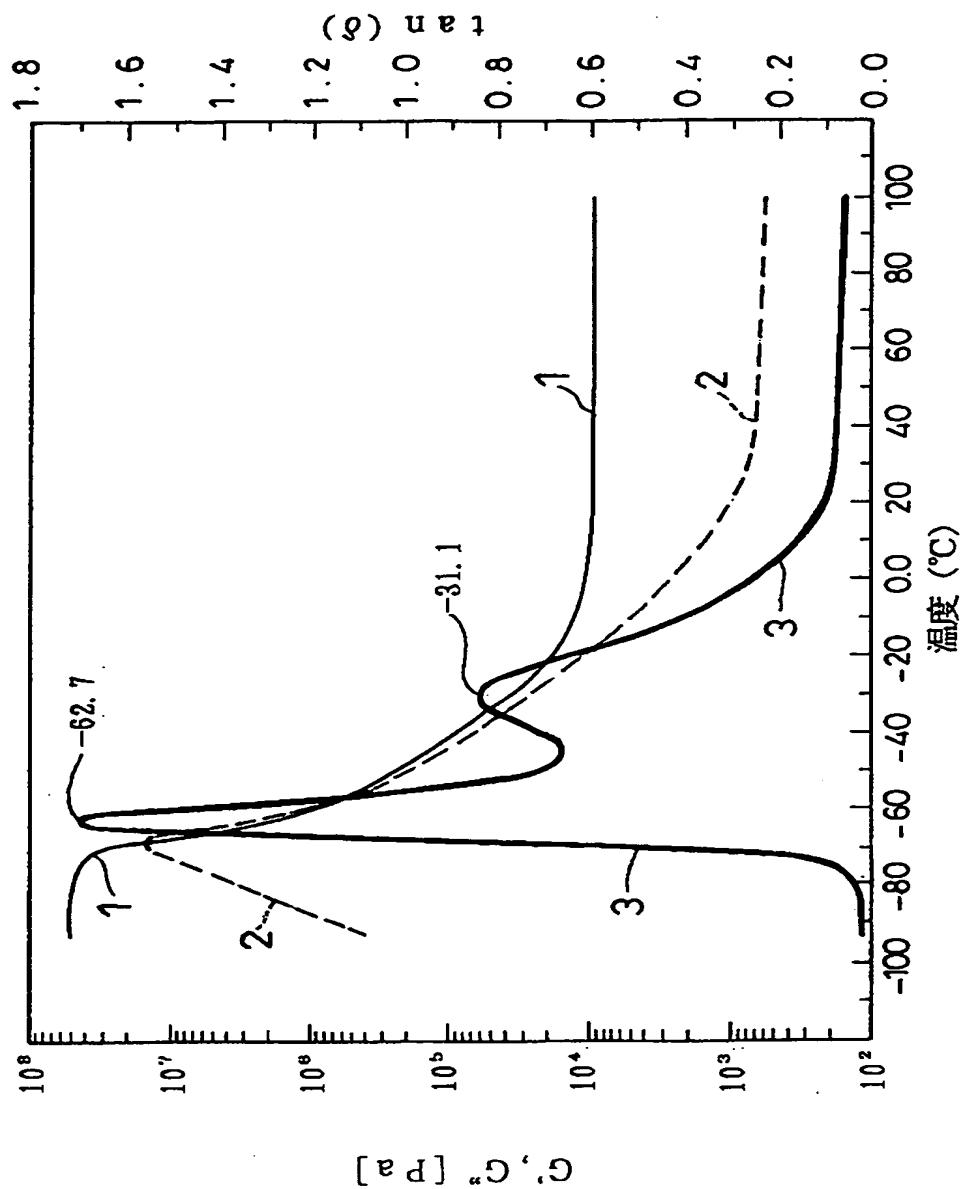
実施例 2.1 で得られた合成物の硬化物の動的粘弾性のスペクトルである。

【符号の説明】

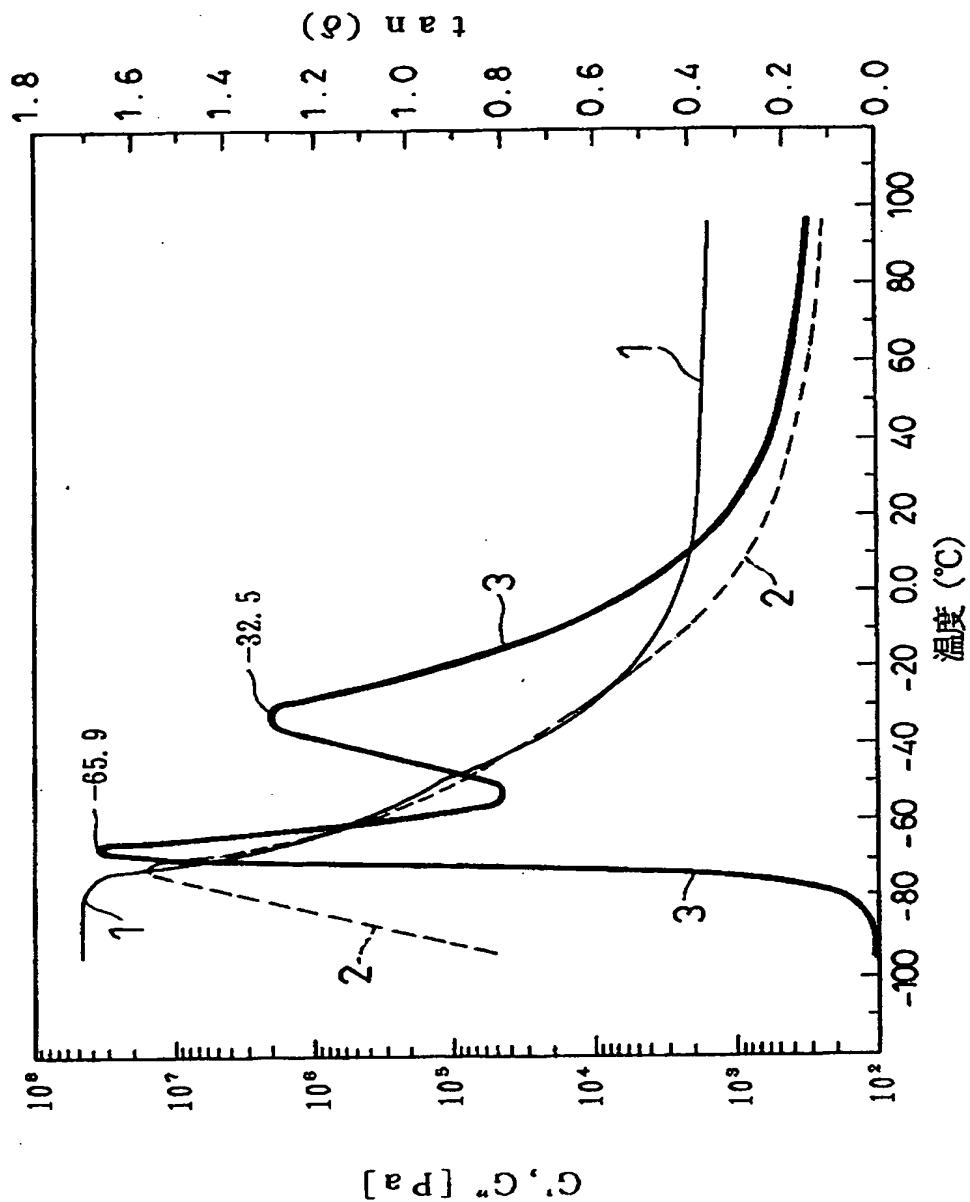
- 1 貯蔵弾性係数 (G')
- 2 損失弾性係数 (G'')
- 3 $\tan \delta$

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 NCO基含有量が低いウレタンポリマーを変性することにより硬化速度が速く、良好な貯蔵安定性を示し、硬化物物性の自由度が大きいウレタン系樹脂組成物を容易に提供する。

【解決手段】 基中に1個の一級アミノ基、アクリロキシ基、エポキシ基又はメルカプト基を有する1個の有機基(I)を有し、加水分解性基の1個以上が珪素原子に結合した珪素化合物と、有機基(I)と反応し得る有機基(II)を含有する有機化合物を反応させて、二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する珪素化合物(合成物A)を合成する工程、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させて、その末端にNCO基を4%以下含有するウレタンプレポリマー(合成物B)を合成する工程並びに合成物BのフリーのNCO基に対して合成物Aが1~5当量の範囲となる割合で、合成物Aと合成物Bを反応させる工程により製造された反応生成物を含有する樹脂組成物。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000105648
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号
 【氏名又は名称】 コニシ株式会社
 【代理人】 申請人
 【識別番号】 100083806
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
 【氏名又は名称】 9階 三好内外国特許事務所
 三好 秀和

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
 【氏名又は名称】 9階 三好内外国特許事務所
 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
 【氏名又は名称】 9階 三好内外国特許事務所
 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
 【氏名又は名称】 9階 三好内外国特許事務所
 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100079946
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
 【氏名又は名称】 9階 三好内外国特許事務所
 横屋 超夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
 【氏名又は名称】 9階 三好内外国特許事務所
 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
伊藤 正和
【選任した代理人】
【識別番号】 100101247
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
高橋 俊一
【選任した代理人】
【識別番号】 100098327
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル
9階 三好内外国特許事務所
高松 俊雄

特平 9-160079

出願人履歴情報

識別番号 [000105648]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号
氏 名 コニシ株式会社